

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-103340

(43)Date of publication of application : 02.04.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-262036

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 06.09.2002

(72)Inventor : SHIMAMURA HARUNARI
NAKAMOTO TAKAYUKI
OYAMA HIDEAKI
MIFUJI YASUHIKO

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having an excellent charge-discharge cycle characteristic; and to provide a negative electrode material for a nonaqueous electrolyte secondary battery and its manufacturing method capable of realizing the secondary battery.

SOLUTION: This negative electrode material for this nonaqueous electrolyte secondary battery can reversibly store and release lithium. Its composition contains a solid phase A and a solid phase B different from each other. The negative electrode material for the nonaqueous electrolyte secondary battery has a structure where the entire surface or a part thereof around the solid phase A is covered with the solid phase B. The negative electrode material is characterized by that the solid phase A contains at least one kind of element selected from silicon, tin and zinc; the solid phase B contains the at least one kind element, at least one kind of element selected from elements in group 2A, transition elements, elements in group 2B, elements in group 3B and elements in group 4B; and the solid phase A is in at least one kind of state selected from an amorphous state and a low-crystalline state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-103340

(P2004-103340A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/38

Z

5 H O 2 9

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

5 H O 5 0

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2002-262036 (P2002-262036)

(22) 出願日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 島村 治成

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 中本 貴之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法ならびに非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相Aと固相Bとを含み、上記固相Aの周囲の全面または一部が上記固相Bによって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料において、充放電サイクルによる劣化の少ない負極材料を得る。また、上記負極材料の製造方法と、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池とを得る。

【解決手段】 上記固相Aおよび上記固相Bから選ばれる少なくとも一方の原子配置構造（結晶構造、非晶構造）を制御することにより、充放電サイクルによる劣化の少ない負極材料を得ることができる。また、上記負極材料を用いることにより、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料であって、前記固相 A が、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、

前記固相 B が、前記少なくとも 1 種の元素と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、

前記固相 A が、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態にあることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 2】

広角 X 線回折測定 (X 線源として Cu K α 線を用いた場合に、回折角 2θ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲での X 線回折測定) によって得られる回折線に、前記固相 A の結晶面に帰属するピークが存在しない請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 3】

リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料であって、前記固相 A が、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、

前記固相 B が、前記少なくとも 1 種の元素と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、

前記固相 A の結晶子サイズが、5 nm \sim 100 nm の範囲にあることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 4】

前記固相 A は、100 $^\circ\text{C}$ 以上の熱処理後も、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態の固相である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 5】

前記固相 A は、100 $^\circ\text{C}$ 以上の熱処理をした場合に、前記固相 A の結晶子サイズが 5 nm \sim 100 nm の範囲にある固相である請求項 1 または 3 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 6】

リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料であって、前記固相 A が、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、

前記固相 B が、前記少なくとも 1 種の元素と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、

前記固相 A が、第 1 の結晶構造を含んでおり、

前記固相 B が、前記第 1 の結晶構造とは異なる空間群で示される第 2 の結晶構造を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 7】

前記固相 B 中における、前記第 2 の結晶構造の占める割合が、60 wt % \sim 95 wt % の範囲である請求項 6 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 8】

前記固相 B における前記第 2 の結晶構造が、空間群 C および空間群 F から選ばれる少なくとも 1 種で示される結晶構造を含む請求項 6 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

ただし、前記空間群 C および前記空間群 F は、ブラベ格子による空間群の表記である。

【請求項 9】

前記固相 B における前記第 2 の結晶構造が、ヘルマン-モーガン記号によって表記される

10

20

30

40

50

空間群 $Cmcm$ で示される結晶構造を含む請求項 8 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 10】

前記負極材料中における、前記固相 A の重量比率が $5\text{ wt}\% \sim 40\text{ wt}\%$ の範囲であり、前記固相 B の重量比率が $60\text{ wt}\% \sim 95\text{ wt}\%$ の範囲である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 11】

前記固相 A が Si からなり、前記固相 B が Ti および Si からなる請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 12】

前記固相 B が、 $TiSi_2$ を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 13】

前記 $TiSi_2$ が、ヘルマンノーモーガン記号によって表記される空間群 $Cmcm$ で示される結晶構造からなる請求項 12 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 14】

前記固相 B が、Ti および Si から選ばれる少なくとも 1 種の元素のアモルファスを含む請求項 12 に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料を含む負極と、リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能な正極と、リチウム伝導性を有する非水電解質とを備えた非水電解質二次電池。

【請求項 16】

ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料と、2A 族元素、遷移元素、2B 族元素、3B 族元素および 4B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料とを混合し、熔融する第 1 の工程と、前記熔融した熔融物を急冷して凝固させ、凝固物を形成する第 2 の工程と、前記凝固物に対してメカニカルアロイング処理を行うことで、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する粉末を得る第 3 の工程とを含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 17】

前記第 3 の工程の後に、前記粉末を熱処理する工程をさらに含む請求項 16 に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いられる非水電解質二次電池と、それに用いられる非水電解質二次電池用負極材料、ならびに非水電解質用負極材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、高起電力、高エネルギー密度などの特長を持つリチウム二次電池が、移動体通信機器や携帯電子機器などの電源として利用されてきている。負極材料としてリチウム金属単体を用いた場合、エネルギー密度が最も高いリチウム二次電池となるが、充電時にデンドライトが負極に析出するという特徴があり、充放電を繰り返すうちにデンドライトがセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす可能性がある。また、析出したデンドライトは比表面積が大きいため反応活性度が高く、電解液中の溶媒と反応して、電子伝導性に欠いた固体電解質的な界面皮膜をその表面に形成する。そのため、電池の充放電効

10

20

30

40

50

率が低下する要因にもなる。このように、負極材料としてリチウム金属単体を用いたリチウム二次電池には、信頼性およびサイクル寿命特性に問題があった。

【0003】

現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な炭素材料が実用化されている。このような炭素材料では、通常、その層間にリチウムが吸蔵されるため、デンドライトによる内部短絡などの問題は回避できる。しかし、一般に、上記炭素材料の理論容量は、リチウム金属単体の理論容量と比べるとかなり小さい。例えば、上記炭素材料の1種である黒鉛の理論容量は 372 mAh/g であり、リチウム金属単体に比べて約10分の1である。

【0004】

その他の負極材料として、例えば、リチウムとの化合物を形成する単体金属材料や単体非金属材料が知られている。例えば、ケイ素(Si)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)は、それぞれ、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Sn}_5$ 、 LiZn で示される組成になるまでリチウムを吸蔵することが可能である。通常、上記組成の範囲では金属リチウム単体が析出しないため、デンドライトによる内部短絡などの問題を回避することができる。また、上記材料の理論容量は、それぞれ、 4199 mAh/g 、 993 mAh/g 、 410 mAh/g であり、いずれも黒鉛などの炭素材料の理論容量よりも大きい。

【0005】

また、リチウムとの化合物を形成する別の負極材料として、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物(例えば、特許文献1参照)や、4B族、PおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型および AlLiSi 型から選ばれるいずれか1種である材料(例えば、特許文献2参照)などが、充放電サイクル特性の改善された負極材料として提案されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平7-240201号公報

【0007】

【特許文献2】

特開平9-63651号公報

【0008】

【特許文献3】

特開2000-30703号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の負極材料を用いたリチウム二次電池には、それぞれ以下に示すような課題がある。

【0010】

まず、リチウムと化合物を形成する単体金属材料や単体非金属材料を負極材料として用いた場合、炭素材料を負極材料として用いた場合に比べて充放電サイクル特性が一般に悪くなる傾向にある。その理由は定かでないが、以下に示すような理由が考えられる。

【0011】

例えば、上記非金属材料の1種であるケイ素は、単体の状態では、その結晶学的な単位格子(立方晶、空間群 $Fd-3m$)内に8個のケイ素原子を含んでいる。格子定数 $a=0.357 \text{ nm}$ から換算すると、単位格子体積は 0.0459 nm^3 であり、ケイ素原子1個の占める体積は $19.9 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ となる。一方、ケイ素-リチウム二元系の相図から判断すると、室温におけるリチウムとの化合物形成過程において、反応の初期にはケイ素単体と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ との二相が共存していると考えられる。 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ の結晶学的な単位格子(斜方晶、空間群 $Pnma$)には56個のケイ素原子が含まれており、その格子定数 $a=0.8610 \text{ nm}$ 、 $b=1.9737 \text{ nm}$ 、 $c=1.4341 \text{ nm}$ から換算すると、単位格子体積は 2.4372 nm^3 であり、ケイ素原子1個あたりの

10

20

30

40

50

体積は $43.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。よって、ケイ素単体がリチウムを吸蔵することで化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ へと変化する際に、体積が 2.19 倍膨張することになる。

【0012】

このようにケイ素単体と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ とが共存している状態では、ケイ素単体が部分的に化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ に変化することで大きな歪みが生じているため、亀裂などが発生する可能性がある。また、さらにリチウムを吸蔵すると、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ が生成する。 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $F23$ ）には 80 個のケイ素原子が含まれており、その格子定数 $a = 1.8750 \text{ nm}$ から換算すると単位格子体積は 6.5918 nm^3 であり、ケイ素原子 1 個あたりの体積は $82.4 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ となる。この値は、ケイ素単体の 4.14 倍であり、材料はさらに大きく膨張することになる。このような材料を負極材料に用いた場合、充電時と放電時の体積差が非常に大きいため、充放電を繰り返すことによって材料に大きな歪みが生じ、亀裂が発生するなどして粒子が微細化すると考えられる。粒子が微細化すると、粒子間に空間が生じて電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加するなどの理由から、電池の充放電容量が低下すると考えられる。上記の現象は、その他、スズや亜鉛を用いた場合にも発生する（同様の計算によれば、充電時と放電時で、スズでは最大 3.59 倍、亜鉛では最大 1.97 倍体積が変化する）。よって、このような理由から、単体金属材料や単体非金属材料からなる負極を用いた電池では、炭素材料からなる負極を用いた場合に比べて充放電サイクル特性が悪くなる傾向にあると考えられる。

10

20

【0013】

一方、特許文献 1（特開平 7-240201 号公報）に開示されている、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物を負極材料に用いた電池では、実施例の記載から、リチウム金属単体を負極材料として用いた場合と比較して充放電サイクル特性が改善されていることがわかる。しかし、炭素材料の 1 種である黒鉛を負極材料として用いた場合と比較して電池容量は最大 12% 程度しか増加していない。よって、明細書中には明記されていないが、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物を負極材料として用いた場合、炭素材料を負極材料として用いた場合に比べて大幅な電池容量の増加は難しいと思われる。

【0014】

また、特許文献 2（特開平 9-63651 号公報）に開示されている負極材料を用いた場合、 Li-Pb 合金を負極材料に用いた場合よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ、黒鉛を負極材料に用いた場合よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20 サイクル程度の充放電サイクルで電池容量が著しく減少し、充放電サイクル特性が最も良好と思われる Mg_2Sn を負極材料に用いた場合においても、約 20 サイクル後には初期容量の 70% 程度に減少してしまう。

30

【0015】

その他、特許文献 3（特開 2000-30703 号公報）に開示されている負極材料は、特定の元素を含む固相 A と固相 B との二相からなる固溶体または金属間化合物であり、黒鉛からなる負極材料を用いた場合よりも高容量で、長寿命の電池を実現している。しかし、上記負極材料では一方の相である固相 A の結晶性が高く、リチウムを吸蔵した際に粒子内の応力が一方向に集中するため、粒子破壊が起こりやすくなり、充放電サイクル特性の低下を招く可能性がある。

40

【0016】

よって、本発明は、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池と、上記二次電池を実現することのできる非水電解質二次電池用負極材料ならびにその製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固

50

相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料であって、前記固相 A が、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、前記固相 B が、前記少なくとも 1 種の元素と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、前記固相 A が、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態にあることを特徴としている。

【0018】

また、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料であって、前記固相 A が、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、前記固相 B が、前記少なくとも 1 種の元素と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、前記固相 A の結晶子サイズが、5 nm ~ 100 nm の範囲にあることを特徴としてもよい。

【0019】

このように、上記固相 A を制御することにより、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

【0020】

さらに、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する非水電解質二次電池用負極材料であって、前記固相 A が、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、前記固相 B が、前記少なくとも 1 種の元素と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含み、前記固相 A が、第 1 の結晶構造を含んでおり、前記固相 B が、前記第 1 の結晶構造とは異なる空間群で示される第 2 の結晶構造を含むことを特徴としてもよい。

【0021】

このように、上記固相 B を制御することによっても、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

【0022】

本発明の非水電解質二次電池は、上記に記載の非水電解質二次電池用負極材料を含む負極と、リチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能な正極と、リチウム伝導性を有する非水電解質とを備えたことを特徴としている。

【0023】

上記に記載の非水電解質二次電池用負極材料を負極に用いることにより、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池とすることができる。

【0024】

本発明における非水電解質二次電池用負極材料の製造方法は、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料とを混合し、溶解する第 1 の工程と、前記溶解した溶解物を急冷して凝固させ、凝固物を形成する第 2 の工程と、前記凝固物に対してメカニカルアロイング処理を行うことで、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、前記固相 A の周囲の全面または一部が前記固相 B によって被覆された構造を有する粉末を得る第 3 の工程とを含むことを特徴としている。

【0025】

このような製造方法とすることで、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

(実施の形態 1)

最初に、本発明における非水電解質二次電池用負極材料（以下、「非水電解質二次電池用負極材料」を単に「負極材料」とも表記する）について説明する。

【0027】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、リチウム（Li）の可逆的な吸蔵および放出が可能であり、組成が互いに異なる固相Aと固相Bとを含み、上記固相Aの周囲の全面または一部が上記固相Bによって被覆された構造を有している。負極材料の形態は、固溶体、金属間化合物および合金から選ばれる少なくとも1種の形態であることが好ましい。

【0028】

ここで、固相Aは、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素を含み、固相Bは、上記固相A中の上記少なくとも1種の元素と、2A族元素、遷移元素、2B族元素、3B族元素および4B族元素から選ばれる少なくとも1種の元素とを含んでいる。 10

【0029】

上記2A族元素としては、例えば、Mg、Caなどを、上記遷移元素としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、La、Ta、W、Ce、Ndなどを、上記2B族元素としては、例えば、Cdなどを用いることができる。また、上記3B族元素としては、例えば、Ga、Inなどを、上記4B族元素としては、例えば、C、Geなどを用いることができる。

【0030】

さらに、上記固相Aおよび上記固相Bから選ばれる少なくとも一方を下記のように制御することで、充放電サイクルによる劣化の少ない負極材料を得ることができる。 20

【0031】

固相Aの制御について説明する。

【0032】

例えば、特許文献3（特開2000-30703号公報）に開示されている従来の負極材料は、本発明の負極材料と同様に、組成が互いに異なる固相Aと固相Bとを含み、上記固相Aの周囲の全面または一部が上記固相Bによって被覆された構造を有している。しかし、上記従来の負極材料では、固相Aの結晶性が高く、また、固相Aの領域が大きい（走査型電子顕微鏡（SEM）による観察で、およそ $5\mu\text{m}\phi\sim 10\mu\text{m}\phi$ 程度の大きさである）。そのため、負極材料がLiを吸蔵する際に、固相Aが方向性を持った膨張を起こし、負極材料に無数の粒子割れが発生する可能性がある。粒子割れが発生すると、固相Aの新生面とLiとが反応してLiが上記新生面上の被膜として取り込まれ、不可逆なLi（即ち、電池の電気化学反応に寄与しないLi）が増大する。不可逆なLiが増大すると、電池の放電容量が低下し、充放電サイクル特性が悪化する。 30

【0033】

それに対して、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、固相Aが、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態にある。

【0034】

このように固相Aの結晶性が低い状態では、Liを吸蔵する際にも、固相Aが方向性を持った膨張を起こしにくく、負極材料の粒子割れが発生しにくくなると考えられる。上記のように負極材料の粒子割れを抑制することで、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。 40

【0035】

固相Aの状態は、負極材料に対して、広角X線回折（WAXD）測定を行うことなどにより知ることができる。上記WAXD測定は、例えば、以下のように行えばよい。

【0036】

まず、測定する負極材料を、全ての方向に配向性を持たせない試料とする方法を用いて、試料ホルダーに充填する。測定する負極材料は、負極を作製する前の粉体状のものを用いてもよいし、負極を作製した後に、その負極合剤を回収し、乳鉢で粒子間を十分分離させたものを用いてもよい。また、WAXD測定の際に、X線が入射する試料面は平面とし、その面をゴニオメーターの回転軸に一致させれば、回折角、強度の測定誤差を極力小さく 50

することができる。

【0037】

全ての方向に配向性を持たせない試料とする方法は、例えば次のように行えばよい。まず、測定する試料を、試料ホルダーの中に圧力を加えずに充填する。具体的には、試料ホルダーに試料を入れた後に、平板で試料上面を覆い、試料が試料ホルダーから外にこぼれないようにすればよい。その後、試料ホルダーに細かい振動を与え、上記平板を除去しても試料が試料ホルダーからこぼれ落ちないようにする。

【0038】

上記のように準備した試料に対し、X線源としてCuK α を用い、回折角 2θ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲におけるWAXD測定を行い、得られた回折線上に固相Aの結晶面に帰属するピークが存在するかどうかを判定する。例えば、固相AがSiからなる場合、ピークはSiの結晶面を反映して、回折角 $2\theta = 28.4^\circ$ （結晶面（111）に対応）、 47.3° （結晶面（220）に対応）、 56.1° （結晶面（311）に対応）、 69.1° （結晶面（400）に対応）および 76.4° （結晶面（331）に対応）などに観察される。上記例のような、固相Aの結晶面に帰属するピークが存在する場合、固相Aは結晶を含む状態であり、上記ピークが存在しない場合、固相Aはアモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態にあるといえる。

【0039】

上記WAXDの測定例を、図1に示す。図1には、2種類のサンプルを示すが、双方とも、固相Aの組成がSi、固相Bの組成がTiSi₂である。なお、図1では、 $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で行ったWAXD測定のうち、例として、 $20^\circ \sim 55^\circ$ の範囲を示す。図1中の「二重丸」、「黒丸」、「黒三角」の記号は、それぞれ、固相Aの結晶面に帰属するピーク、サンプル1における固相Bの結晶面に帰属するピーク、サンプル2における固相Bの結晶面に帰属するピークの位置を示している。また、グラフを見やすくするために、サンプル1の回折線とサンプル2の回折線とで、グラフのベースラインを異なるものとしている。（後述する図2についても上記と同様のグラフ記載方法としている。ただし、図2中の「黒丸」は、固相Bの結晶面に帰属するピークの位置を示している。）

図1に示すように、サンプル2の回折線上には、固相Bの結晶面に帰属するピークだけではなく、固相Aの結晶面に帰属するピークも示されていることがわかる。よって、サンプル2の固相Aは、結晶を含む状態にあるといえる。一方、サンプル1の回折線上には、固相Bの結晶面に帰属するピークは示されているものの、固相Aに帰属するピークは示されていない。仮に、固相Aが結晶を含む状態であれば、サンプル2で示されている固相Aの結晶面に帰属するピークとほぼ同じ散乱角付近（図中の点線部付近）にピークが存在するはずである。よって、サンプル1の固相Aは、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態にあるといえる。なお、サンプル1と2の間で、固相Bの結晶面に帰属するピークの散乱角が異なるのは、この例において、固相Bが互いに異なる空間群で示される結晶構造を有しているからである。

【0040】

また、負極材料中の固相Aおよび固相Bの組成は、例えば、EDX（エネルギー分散型X線分光法（EDSともいう））などにより測定できる。

【0041】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、また、固相Aが、結晶子サイズが $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲にある結晶の状態であってもよい。

【0042】

上記の負極材料とすることで、負極材料がLiを吸蔵する際に、固相Aの膨張に伴う転移移動を結晶子間の粒界にピン止めさせ、粒子割れの発生を抑制することができる。上記のように負極材料の粒子割れを抑制することで、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

【0043】

固相Aの結晶子サイズが 100 nm より大きい場合、結晶子間の粒界が減少するため、粒

10

20

30

40

50

子割れを抑制する効果が減少してしまう。また、結晶子サイズが5 nm未満の場合、固相A内の結晶子間の粒界がさらに多くなることで、逆に、固相A中の電子伝導性が低下する可能性がある。電子伝導性が低下すると、過電圧が上昇し、電池容量の低下を招く可能性がある。

【0044】

固相Aの結晶子サイズは、例えば、上記WAXD測定により求めることができる。上記のWAXD測定を行い、得られた回折線上における固相Aの結晶面に帰属するピークに対し、Scherrerの式（以下の式（1））を適用して求めればよい。

【0045】

Scherrerの式によれば、固相Aの結晶子サイズDの大きさは、

$$D(\text{nm}) = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (1)$$

10

で与えられる。ただし、上記式（1）において、

λ = X線波長 (nm) (CuK α の場合、1.5405 nm)

β = 上記ピークの半値幅 (rad)

θ = 上記ピーク角度 2θ の半分の値 (rad) である。

【0046】

なお、得られた回折線上に、固相Aの結晶面に帰属するピークが複数存在する場合は、一番強度の大きいメインピークに対して、Scherrerの式を適用し、固相Aの結晶子サイズとすればよい。

【0047】

また、その他、AFM、TEMなどを用いても、固相Aの結晶子サイズを測定することができる。

20

【0048】

ここで、固相Aが、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態にある負極材料に対して、熱処理（不活性ガス雰囲気下、温度範囲100℃～600℃、熱処理時間1時間程度。）を行うと、固相Aが依然としてアモルファス状態または低結晶状態を保つ場合と、熱処理により固相Aが結晶化する場合との両方が考えられる。両者は、熱処理後に、上記WAXD測定を行うことにより区別することが可能である。なお、熱処理温度は、固相Aの組成により異なり、固相Aがスズからなる場合100℃～180℃、固相Aが亜鉛からなる場合200℃～300℃、固相Aがケイ素からなる場合400℃～600℃が好ましい。

30

【0049】

図2に、熱処理（不活性ガス雰囲気下、温度500℃、熱処理時間1時間）を行うことにより、固相Aが結晶化した負極材料の測定例を示す。図2に示す回折線は、固相Aの組成がSi、固相Bの組成がTiSi₂の負極材料に対し、上記WAXD測定を行って得た回折線である。図2に示すように、熱処理前には固相Aの結晶面に帰属するピークは確認されないが、熱処理後には、固相Aの結晶面に帰属するピークが、回折角 $2\theta = 28.4^\circ$ および回折角 $2\theta = 47.3^\circ$ に観察されている。

【0050】

熱処理によって固相Aが結晶化する負極材料と、アモルファス状態または低結晶状態を保つ負極材料とを比べると、後者の方が、充放電サイクルによる劣化のより少ない負極材料であることがいえる。後者の方が、固相Aの大きさがより小さいことが考えられ、よって負極材料中の固相Aと固相Bとの粒界がより多く、Liを吸蔵することによる固相Aの膨張を上記粒界によってピン止めし、粒子割れをより抑制できると考えられるからである。

40

【0051】

また、熱処理によって固相Aが結晶化する場合でも、熱処理後における固相Aの結晶子サイズが5 nm～100 nmの範囲である負極材料は、熱処理によって固相Aの結晶子サイズが100 nmを超えてしまう負極材料よりも、充放電サイクルによる劣化のより少ない負極材料であることがいえる。

【0052】

50

固相 A が、結晶子サイズが 5 nm ~ 100 nm の範囲にある結晶の状態である負極材料の場合も同様である。熱処理によって固相 A の結晶化が進む場合でも、熱処理後における固相 A の結晶子サイズが 5 nm ~ 100 nm の範囲である負極材料は、熱処理によって固相 A の結晶子サイズが 100 nm を超えてしまう負極材料よりも、より充放電サイクルによる劣化の少ない負極材料であることがいえる。

【0053】

なお、上記熱処理によって、充放電サイクルによる劣化がより少ない負極材料を判別することができるが、上記熱処理は負極材料の製造方法として必ずしも必要なものではない。例えば、作製した負極材料の一部を熱処理することで上記のような判別を行い、その判別の結果に合わせて、熱処理していない負極材料を実際の電池に用いればよい。しかし、熱処理後の負極材料についても、固相 A が、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態であるか、その結晶子サイズが 5 nm ~ 100 nm の範囲にある状態であれば、そのまま本発明の非水電解質二次電池に用いることができる。

【0054】

なお、固相 A 中に、Sn、Si、Zn 以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P などの元素を微量（固相 A の 5 wt % 以下）含んでいても構わない。

【0055】

固相 B の制御について説明する。

【0056】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、固相 A が結晶構造を含む場合に、固相 B が、固相 A の結晶構造とは異なる空間群で示される結晶構造（以下、結晶構造 B）を含んでいる。このような固相 B とすることによっても、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

【0057】

特許文献 3（特開 2000-30703 号公報）に開示されている従来の負極材料のように、固相 A の結晶性が高く、固相 A の領域が大きい場合、上記したように、負極材料が Li を吸蔵することにより無数の粒子割れが発生する可能性がある。このとき、固相 A の特定の結晶面方向に割れが生じ易い。例えば、固相 A が Si からなる場合、Si の結晶面のうち、ミラー指数により示される（110）面は、（100）面よりも劈開されやすい（割れやすい）。また、固相 A は固相 B によって周囲を取り巻かれている。そのため、固相 B の結晶構造と、上記結晶構造によって決定される固相 B の弾性強度を制御することで、粒子割れを抑制し、充放電サイクルによる劣化の少ない負極材料とすることができる。

【0058】

結晶構造 B は、固相 A の結晶構造と異なるものであればよい。

【0059】

固相 B 中における、結晶構造 B の占める割合は、60 wt % ~ 95 wt % であることが好ましい。なかでも、70 wt % ~ 90 wt % の場合に、負極材料の粒子割れを特に抑制することができる。より充放電サイクルによる劣化の少ない負極材料とすることができる。

【0060】

また、結晶構造 B は、空間群 C および空間群 F から選ばれる少なくとも 1 種で示される結晶構造を含むことが好ましい。空間群 C および空間群 F で示される結晶構造には、中央に原子が配置された単位格子面が存在している。そのため、Li の吸蔵、放出に伴う固相 A の体積変動に対して、固相 B が自身の結晶構造を保ちながら、その体積変動を緩和するのに最適であると考えられる。なお、空間群 C および空間群 F は、ブラベ格子による空間群の表記であり、それぞれ、底心格子および面心格子を意味している。

【0061】

また、なかでも結晶構造 B が、空間群 C で示される結晶構造を含むことが特に好ましい。底心格子の場合、底心面において結晶構造の維持を実現し、単純格子と同等の単位格子面において、体積膨張に伴う圧力の変化をより効果的に吸収することができると考えられる

10

20

30

40

50

。さらに、空間群Cのなかでも、ヘルマン-モーガン記号によって表記される空間群Cmcmであることがより好ましい。なお、空間群の決定は、X線回折測定(XRD)により行うことができる。上記空間群Cmcmには、XRDによる回折線が、空間群Cmcmを示す 2θ 値から高角度側または低角度側にシフトしたものも含まれる。なお、シフト量は 2θ 値によっても異なるが、 2θ が 41° 付近でおよそ 1° 、 2θ が 65° 付近でおよそ 2° 程度が範囲に含まれる。

【0062】

結晶構造Bが、単純格子(ブラベ格子による空間群P)の場合にも、充放電サイクル特性が改善された負極材料とすることができるが、底心格子および面心格子の場合に比べて、固相Aの体積変動により結晶構造Bに格子欠陥が生じる可能性がやや大きくなる。結晶構造Bに格子欠陥が生成されると、電子伝導度の低下を招く可能性がある。

10

【0063】

また、結晶構造Bが、体心格子(ブラベ格子による空間群I)の場合も同様に、充放電サイクル特性が改善された負極材料とすることができるが、単位格子内のすべての結晶面が、面の中央に原子を有しており、結晶構造の維持には一番優れるものの、体積膨張に伴う圧力変化の吸収力は、底心格子および面心格子に比べてやや小さくなる。

【0064】

また、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、上記負極材料中における固相Aの重量比率が5wt%~40wt%の範囲であり、固相Bの重量比率が95wt%~60wt%の範囲であることが好ましい。この範囲内において、より充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

20

固相Aの重量比率が、40wt%より大きい(固相Bの重量比率が60wt%より小さい)場合、1粒子に占める固相Aの領域が大きくなるため、粒子割れの可能性が増してくる。逆に固相Aの重量比率が5wt%より小さい(固相Bの重量比率が95wt%より大きい)場合、粒子割れの可能性は減少するが、Liと反応する固相Aの量が少なくなるため容量減少の可能性はある。

【0065】

また、なかでも、固相Aの重量比率が10wt%~30wt%の範囲であり、固相Bの重量比率が90wt%~70wt%の範囲であることが特に好ましい。

【0066】

電池の高容量化のためには、理論的にリチウム吸蔵量が大きいケイ素を、固相Aの構成元素として含むことが好ましい。また、ケイ素とともにチタン(Ti)を含むことがより好ましい。チタンはリチウムと結合可能で、かつ、ケイ素に比べてより酸素と結合しやすいために、不純物である酸素がケイ素と結合する(酸素とケイ素との結合は不可逆である)ことを抑制することができるからである。

30

【0067】

さらに固相Bが、より電子伝導性の高い $TiSi_2$ 化合物を含むことが好ましい。 $TiSi_2$ 化合物の導電率は $10^4 S/cm$ オーダーであり、ケイ素単体の導電率である $10^{-5} \sim 10^{-2} S/cm$ オーダーに比べるとはるかに電子伝導性が高く、チタンと同程度の導電率である。

40

【0068】

また、 $TiSi_2$ の結晶構造としては、ヘルマン-モーガン記号によって表記されるCmcmおよびFdddから選ばれる少なくとも1種の結晶群で示される構造を含むことが好ましい。なかでも、 $TiSi_2$ の結晶構造が、結晶群Cmcmからなることが好ましい。なお、 $TiSi_2$ の結晶構造は、上記結晶群に完全に一致している必要はなく、類似した構造であっても構わない。

【0069】

さらに、固相B内に、TiとSiのアモルファスからなる領域があれば、固相Bの強度がより高まり、粒子割れをより効果的に抑制することが可能である。

【0070】

50

なお、固相 B には、S n、S i、Z n、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の他に、例えば、O、N、S、P などの元素を微量（固相 B の 5 w t % 以下）含んでいても構わない。

【0071】

（実施の形態 2）

次に、本発明における非水電解質二次電池用負極材料の作製方法について説明する。

【0072】

本発明における非水電解質二次電池用負極材料の作製方法は、上記した、固相 A および／または固相 B の制御を実現できる方法であれば特に限定されない。なかでも、メカニカルアロイング法（メカニカルアロイング処理）（金属材料活用事典、産業調査会、870（1999）などに記載）を負極材料作製工程の中で用いれば、固相 A の大きさおよび状態の制御を容易に行うことができる。

10

【0073】

例えば、ケイ素、スズおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料と、2 A 族元素、遷移元素、2 B 族元素、3 B 族元素および 4 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料とを混合し、熔融する第 1 の工程と、上記熔融した熔融物を急冷して凝固させ、凝固物を形成する第 2 の工程と、上記凝固物に対してメカニカルアロイング処理を行うことで、組成が互いに異なる固相 A と固相 B とを含み、上記固相 A の周囲の全面または一部が上記固相 B によって被覆された構造を有する粉末を得る第 3 の工程とを含む方法を用いることができる。

20

【0074】

上記第 1 の工程における熔融の方法としては、材料が完全に熔融する温度を保つことができれば、特に方法は限定されない。

【0075】

上記第 2 の工程における急冷の方法としては、急冷凝固法などを用いれば良い。急冷凝固法としては、工程中に、材料を急冷凝固させる熱処理工程を含むものであれば特に限定されない。例えば、ロールスピニング法、メルトドラッグ法、直接鋳造圧延法、回転液中紡糸法、スプレIFOォーミング法、ガス噴霧法、湿式噴霧法、スプラット冷却法、急冷凝固薄帯粉碎法、ガス噴霧スプラット法、メルトエクストラクション法、メルトスピニング法、回転電極法などを用いることができる。

30

【0076】

上記負極材料の原料としては、負極材料として必要な構成比率を実現できれば、その形態などは特に限定されない。例えば、負極材料を構成する元素単体を、目的とする構成比率に混合したものや、目的とする構成比率を有する合金、固溶体、金属間化合物などを用いることができる。

【0077】

上記原料と上記合成方法とを組み合わせることにより、本発明の非水電解質二次電池用負極材料を得ることができる。

【0078】

（実施の形態 3）

次に、本発明の非水電解質二次電池について図 3 を用いて説明する。

40

【0079】

図 3 は、本発明における非水電解質二次電池の例を示す模式図である。

【0080】

図 3 に示す非水電解質二次電池は、次のようにして得ることができる。まず、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する正極 1 と負極 2 とを、セパレータ 3 を介して積層し、得られた積層体を捲回する。捲回した上記積層体を、底部に下部絶縁板 4 が設けられたケース 5 に収め、リチウムイオン伝導性を有する電解質で全体を満たし、上部絶縁板 6 を配置する。その後、ガasket 7 を周縁部に備えた封口板 8 で封口すればよい。正極 1 および負極 2 は、正極リード 9 および負極リード 10 により非水電解質二次電池の外部端子に

50

電氣的に接続される。

【0081】

このとき、負極2に、上記した負極材料を用いることで、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0082】

次に、上記負極材料を用いた負極について説明する。

【0083】

負極は、上記負極材料と、導電剤および結着剤などを含む電極合剤を、負極集電体の表面に塗着することで作製できる。

【0084】

負極に用いられる導電剤は、電子伝導性を有する材料であれば特に限定されない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅などの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを用いることができる。なかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維を用いることが好ましい。これらの材料を混合して用いることもできる。また、負極材料にこれらの材料を機械的に表面被覆させてもよい。

【0085】

負極への上記導電剤の添加量は、特に限定されない。例えば、負極材料100重量部に対して1重量部～50重量部であり、1重量部～30重量部が好ましい。また、本発明における負極材料は電子伝導性を有しているため、上記導電剤を添加しなくても電池として機能させることができる。

【0086】

負極に用いられる結着剤としては、電池構成時、電極合剤が集電体に結着された状態を維持できれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のどちらでも用いても構わない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体 Na^+ イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体 Na^+ イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体 Na^+ イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体 Na^+ イオン架橋体などを用いることができる。また、上記の材料を混合して用いてもよい。さらに、なかでも、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体 Na^+ イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体 Na^+ イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体 Na^+ イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体 Na^+ イオン架橋体が好ましい。

【0087】

負極に用いられる集電体としては、電子伝導性の材料であり、電池内で化学変化を起こさない材料であれば特に限定されない。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭

10

20

30

40

50

素、導電性樹脂、あるいは、カーボン、ニッケルまたはチタンで表面処理した銅やステンレス鋼などを用いることができる。なかでも、銅および銅合金が好ましい。これらの材料は、その表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理などにより、上記集電体の表面に凹凸を設けることが好ましい。集電体の形状としては、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体などを用いることができる。集電体の厚さは、特に限定されない。例えば、 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 程度の範囲である。

【0088】

上記負極材料と、導電剤、結着剤などを用いた電極合剤の作製、および、作製した電極合剤の集電体への塗着は、公知である一般的な方法を用いることができる。

10

【0089】

次に、正極について説明する。

【0090】

正極は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極材料（正極活物質）、導電剤および結着剤などを含む電極合剤を、正極集電体の表面に塗着することで作製できる。

【0091】

正極活物質としては、リチウムを含有する金属酸化物を用いることができる。リチウムを含有する金属酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ などの式で示される金属酸化物が挙げられる。ただし、上記の式において、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、x、yおよびzは、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 2.3$ の範囲で調整される数値である。なお、上記xの値（即ち、上記の式におけるLiの組成を反映する値）は、上記正極活物質を二次電池に組み込んで充放電を開始する前の値であり、電池の充放電により増減する。

20

【0092】

上記した金属酸化物以外にも、遷移金属のカルコゲン化物や、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質からなる共役系ポリマー、シェブレル相化合物なども正極活物質として用いることが可能である。また、複数の正極活物質を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定されない。例えば、 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の範囲である。

30

【0093】

正極に用いられる導電剤としては、電子伝導性の材料であって、正極活物質のとり電位領域内で化学変化を起こさない材料であれば特に限定されない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、あるいは、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを用いることができる。これらを混合して用いても構わない。なかでも、人造黒鉛、アセチレンブラックが好ましい。上記導電剤の添加量は、特に限定されない。例えば、正極活物質100重量部に対して1重量部～50重量部の範囲であり、1重量部～30重量部が好ましい。カーボンブラック類やグラファイト類を用いる場合は、例えば、2重量部～15重量部が好ましい。

40

【0094】

正極に用いられる結着剤としては、電池構成時、電極合剤が集電体上に結着された状態を維持できれば、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のどちらを用いても構わない。例えば、上記した、負極に用いられる結着剤と同様の樹脂を用いることができる。なかでも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）や、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が好ましい。

50

【0095】

正極に用いられる集電体としては、電子伝導性の材料であって、正極活物質のとり電位領域内で化学変化を起こさない材料であれば特に限定されない。例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂、アルミニウム、あるいは、カーボンまたはチタンで表面処理したステンレス鋼などを用いることができる。なかでも、アルミニウムやアルミニウム合金が好ましい。これらの材料は、その表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理などにより、上記集電体の表面に凹凸を設けることが好ましい。集電体の形状としては、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングメタル、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体、不織布成形体などを用いることができる。集電体の厚さは、特に限定されない。例えば、 $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 程度の範囲である。

10

【0096】

上記正極材料と、導電剤、結着剤などを用いた電極合剤の作製、および、作製した電極合剤の集電体への塗着は、公知である一般的な方法を用いることができる。

【0097】

また、正極および負極に用いられる電極合剤には、上記導電剤や上記結着剤の他に、必要に応じて、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤などの各種添加剤を加えることができる。

【0098】

例えば、フィラーとしては、電池内において化学変化を起こさない繊維状の材料であれば特に限定されないが、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラスおよび炭素などの繊維を用いることができる。その添加量は特に限定されない。例えば、電極合剤100重量部に対して30重量部以下の量である。

20

【0099】

なお、正極と負極を電池に組み込む際には、正極の電極合剤面と、負極の電極合剤面とがセパレータを介して対向していることが好ましい。

【0100】

次に、本発明の非水電解質二次電池に用いられる非水電解質およびセパレータについて説明する。

【0101】

非水電解質は、電気絶縁性およびリチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されない。例えば、非水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とからなる非水電解質を用いることができる。

30

【0102】

この場合の上記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ピニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ブチロラクトンなどのγ-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を用いることができる。これらを混合して用いてもよい。なかでも、環状カーボネート類と鎖状

40

50

カーボネート類との混合溶媒（例えば、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネート混合溶媒）や、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類と脂肪族カルボン酸エステル類との混合溶媒が好ましい。

【0103】

また、上記これらの溶媒に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類などを用いることができる。上記リチウム塩を混合して用いてもよい。また、なかでも、 LiPF_6 を用

10

【0104】

上記非水電解質の電池への添加量は、正極材料、負極材料の量および電池のサイズによって調整すればよい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されない。例えば、 $0.2\text{mol/l} \sim 2\text{mol/l}$ 程度の範囲であり、 $0.5\text{mol/l} \sim 1.5\text{mol/l}$ 程度が好ましい。

【0105】

その他、非水電解質として、以下に示すような固体電解質なども用いることができる。固体電解質は、無機固体電解質であっても有機固体電解質であっても構わない。無機固体電解質としては、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などを用いることができる。例えば、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $p\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-p)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ （ただし、 p は、 $0 < p < 1$ の範囲の値である）、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などである。有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどや、これらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料である。

20

【0106】

さらに、放電特性や充放電サイクル特性を改善するために、上記固体電解質中にまた別の化合物を添加することもできる。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテルなどである。

30

【0107】

セパレータとしては、リチウムイオン透過度が大きく、電池内部で腐食などを受けて、一定の機械的強度を有した電気絶縁性の薄膜であれば特に限定されない。例えば、非水電解質二次電池に一般的に用いられる、上記特性を備えた微多孔性薄膜を用いればよい。短絡などにより電池が一定の温度以上に達した場合に、孔が閉塞するなどで、電気抵抗が増大する機能を有したセパレータを用いてもよい。

【0108】

例えば、ポリプロピレンおよびポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むオレフィン系ポリマーや、ガラス繊維からなるシート、不織布、または織布などを用いることができる。また、セパレータの厚さは、例えば、 $10\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ である。セパレータの平均孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤などが透過しない範囲であることが好ましく、例えば、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲である。また、セパレータの平均空孔率は、セパレータを構成する材料の電気絶縁性やリチウムイオン透過性、セパレータの膜厚などにより決定されるが、例えば、 $30\text{vol}\% \sim 80\text{vol}\%$ の範囲である。

40

【0109】

本発明の非水電解質二次電池としては、また、上記図3の例に示す構造の電池の他に、非

50

水溶媒とリチウム塩とからなる非水電解質をポリマー材料に吸収保持させたものを正極合剤および負極合剤に含ませ、さらに、上記ポリマー材料からなる多孔性のセパレータと上記正極および上記負極とを一体化した構造の電池とすることもできる。上記ポリマー材料としては、電気絶縁性を有し、非水電解質を吸収保持できるものであればよい。例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などを用いることができる。

【0110】

なお、本発明における非水電解質二次電池は、上記説明に用いた円筒型に限定されることなく、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、偏平型、角型、電気自動車などに用いる大型のものなど、任意の形状とすることができる。

【0111】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0112】

まず、以下の各実施例における負極材料の評価方法について説明する。特に記載のない限り、すべて同一の評価方法を用いた。

【0113】

負極材料中の固相Aの状態は、WAXD測定により評価した。WAXD測定は、測定装置にRINT-2500（理学電機（株）製）を用い、CuK α 線（波長 $\lambda = 1.5405$ nm）をX線源として、回折角 2θ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で測定を行った。

【0114】

なお、上記した、全ての方向に配向性を持たせない試料とする測定法を用いて、負極作製前の粉体状の負極材料を試料ホルダーに充填し、測定した。WAXD測定の際には、X線が入射する試料面は平面とし、その面をゴニオメーターの回転軸に一致させ、回折角、強度の測定誤差が極力小さくなるようにした。

【0115】

固相Aが結晶状態のとき、その結晶子サイズの大きさは、上記WAXD測定の結果に、上記Scherrerの式を適用することにより求めた。

【0116】

負極材料中の固相Aおよび固相Bの組成は、EDX（EDS）により評価した。

【0117】

また、固相Aおよび固相Bの結晶構造は、上記WAXD測定によって得られた回折線を解析することによって決定した。

【0118】

固相B中に、TiおよびSiのアモルファスが存在するかどうかは、ラマン分光分析測定により評価した。例えば、Ti-Siアモルファスが存在する場合、ラマンシフト 460 cm^{-1} 付近にラマンバンドが検出される。ラマン分光測定装置には、Ramanor T-64000（Jobin Yvon／愛宕物産）を使用した。測定は、窒素ガス雰囲気下で行い、レーザースポットが1カ所に集中しないように行った。また、レーザ光源にはAr⁺レーザー（出力50 mWおよび100 mW）を用い、ビームのスポット径を約 $200\text{ }\mu\text{m}$ とし、レーザ光 180° 散乱配置（バックスキャタリングモード）にて測定した。

【0119】

負極材料中の固相Aおよび固相Bについて、上記のように、組成、結晶構造などを評価した後、実際に非水電解質二次電池を作製して、電池特性（初期電池容量および容量維持率）の評価を行った。

【0120】

負極は以下のように作製した。各実施例で作製した負極材料75重量部に対し、導電剤としてアセチレンブラック（AB）20重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部とを混合した。この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー

10

20

30

40

50

状とし、銅箔（厚さ $14\ \mu\text{m}$ ）からなる負極集電体に厚さ $100\ \mu\text{m}$ で塗布し、乾燥後、圧延して負極を得た。

【0121】

正極は以下のように作製した。コバルト酸リチウム粉末 85 重量部に対し、導電剤として AB10 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部を混合した。この混合物を脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリー状とし、アルミニウム箔（厚さ $20\ \mu\text{m}$ ）からなる正極集電体上に厚さ $150\ \mu\text{m}$ で塗布し、乾燥後、圧延して正極を得た。

【0122】

上記のようにして準備した負極および正極と、ポリエチレンからなる微多孔質セパレータ、10
と、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（体積比 1 : 1）に LiPF₆ を $1.5\ \text{mol/l}$ の濃度で溶解させた非水電解質とを用いて、図 3 に示したような円筒形の非水電解質二次電池を作製した。なお、電池の直径は $18\ \text{mm}$ 、高さは $650\ \text{mm}$ とした。

【0123】

電池の容量および充放電サイクル特性の評価は以下のように行った。

【0124】

20°C の恒温槽中において、電池電圧が $4.2\ \text{V}$ になるまで $1000\ \text{mA}$ の定電流で充電し、その後、電池電圧が $2.0\ \text{V}$ になるまで $1000\ \text{mA}$ の定電流で放電する充放電サイ
クルを繰り返した。上記充放電サイクルは 100 サイクル行った。2 サイクル目の放電容
量を電池の初期放電容量とし、初期放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の比を
、電池の容量維持率とした。 20

【0125】

（実施例 1）

本実施例で作製した負極材料を表 1 に示す。

【0126】

【表 1】

サンプルNo.	固相A組成	固相A重量 比率(%)	固相B組成	固相B重量 比率(%)	合成時間 (Hr)
A1	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	3
A2	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	10
A3	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	20
A4	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	30
A5	Sn	20	Ti ₆ Sn ₅	80	50
A6	Sn	25	Ti-Sn 固溶体	75	3
A7	Sn	25	Ti-Sn 固溶体	75	10
A8	Sn	25	Ti-Sn 固溶体	75	20
A9	Sn	25	Ti-Sn 固溶体	75	50
B1	Si	25	CoSi ₂	75	3
B2	Si	25	CoSi ₂	75	10
B3	Si	25	CoSi ₂	75	20
B4	Si	25	CoSi ₂	75	30
B5	Si	30	Co-Si 固溶体	70	3
B6	Si	30	Co-Si 固溶体	70	10
B7	Si	30	Co-Si 固溶体	70	20
B8	Si	30	Co-Si 固溶体	70	30
B9	Si	30	Co-Si 固溶体	70	50
C1	Zn	10	VZn ₁₆	90	3
C2	Zn	10	VZn ₁₆	90	10
C3	Zn	10	VZn ₁₆	90	20
C4	Zn	10	VZn ₁₆	90	30
C5	Zn	10	VZn ₁₆	90	50
C6	Zn	40	Cu-Zn 固溶体	60	3
C7	Zn	40	Cu-Zn 固溶体	60	10
C8	Zn	40	Cu-Zn 固溶体	60	20
C9	Zn	40	Cu-Zn 固溶体	60	50

10

20

30

40

50

【0127】

例として、サンプルA1の作製方法を示す。

【0128】

Snからなる固相Aが負極材料の20重量部、Ti₆Sn₅からなる固相Bが負極材料の80重量部となるように、SnとTiの混合物を1600℃で熔融し、その熔融物をロール急冷法で急冷し、凝固させた。得られた凝固物をボールミル容器に投入した後、遊星ボールミル装置に設置し、回転速度2800rpmにおいてメカニカルアロイング処理を行った。メカニカルアロイング処理の合成時間は3時間とした。得られた粉末を篩で分級して平均粒径45μm以下の粒子とし、負極材料A1を作製した。

【0129】

その他のサンプルについても、サンプルA1と同様に、固相Aおよび固相Bが表1に示す組成および重量比率となるように作製した。サンプルA1～A5、A6～A9はそれぞれ同一組成、同一重量比率のサンプルであるが、メカニカルアロイング処理による合成時間が異なっている。

【0130】

上記のように作製したサンプルA1～A9、サンプルB1～B9、サンプルC1～C9に

対し、上記したWAXD測定による固相Aの評価と、電池特性の評価とを行った。なお、従来例として、負極材料に黒鉛を用いた電池を作製し（負極材料以外は、実施例のサンプルと全く同等）、同じく電池特性の評価を行った。

結果を表2に示す。

【0131】

【表2】

サンプルNo.	固相A組成	固相B組成	固相Aの結晶面に帰属するピークの有無	固相Aの結晶子サイズ の大きさ (熱処理後) (nm)	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	Sn	Ti ₆ Sn ₅	有	—	1905	49
A2	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	110	1950	90
A3	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	100	2260	91
A4	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	5	2245	91
A5	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	1	1750	90
A6	Sn	Ti-Sn 固溶体	有	—	1990	45
A7	Sn	Ti-Sn 固溶体	無	90	2225	91
A8	Sn	Ti-Sn 固溶体	無	10	2200	90
A9	Sn	Ti-Sn 固溶体	無	2	1690	90
B1	Si	CoSi ₂	有	—	1910	50
B2	Si	CoSi ₂	無	100	2360	92
B3	Si	CoSi ₂	無	5	2345	90
B4	Si	CoSi ₂	無	1	1450	91
B5	Si	Co-Si 固溶体	有	—	1870	39
B6	Si	Co-Si 固溶体	無	110	1950	91
B7	Si	Co-Si 固溶体	無	90	2320	92
B8	Si	Co-Si 固溶体	無	10	2302	90
B9	Si	Co-Si 固溶体	無	2	1570	90
C1	Zn	VZn ₁₆	有	—	1685	49
C2	Zn	VZn ₁₆	無	110	1925	90
C3	Zn	VZn ₁₆	無	100	2166	91
C4	Zn	VZn ₁₆	無	5	2145	92
C5	Zn	VZn ₁₆	無	1	1620	91
C6	Zn	Cu-Zn 固溶体	有	—	1990	44
C7	Zn	Cu-Zn 固溶体	無	90	2135	91
C8	Zn	Cu-Zn 固溶体	無	10	2100	91
C9	Zn	Cu-Zn 固溶体	無	2	1560	90
黒鉛	—	—	—	—	1800	89

【0132】

サンプルA1～A9の結果について説明する。表2に示すように、サンプルA1～A9作製後にWAXD測定を行ったところ、合成時間の短かったサンプルA1およびサンプルA9では、固相Aの結晶面に帰属するピークが得られたが、合成時間が10時間以上であるその他のサンプルでは、固相Aの結晶面に帰属するピークは得られなかった。

【0133】

ピークの得られなかった各サンプル（サンプルA2～A5、サンプルA7～A9）に対して、固相Aの材料構造の差を調べるために一部熱処理（不活性ガス雰囲気下、150℃、1時間）を行い、熱処理後の負極材料に対して、WAXD測定を行った。すると、熱処理によって固相A中に結晶が成長し、全てのサンプルで固相Aの結晶面に帰属するピークが得られた。また、その結晶子サイズは、サンプルの合成時間が長いほど小さい値となった。熱処理後の結晶子サイズは、熱処理前の粒子サイズを反映していると考えられるので、

メカニカルアロイング処理による合成時間が長いほど、より粒子サイズの小さい材料からなる固相Aが得られていることがわかる。

【0134】

サンプルA1～A9を実際に電池に組み込んで（サンプルA1～A9の全サンプルについて、熱処理していない負極材料を使用）、電池特性の評価を行ったところ、表2に示すように、熱処理前に固相Aの結晶面に帰属するピークが得られなかったサンプル（サンプルA2～A5、サンプルA7～A9）で、容量維持率が90%以上と従来例より改善していた。また、初期放電容量も従来例と比較して、十分に大きい値が得られている。一方、サンプルA1およびサンプルA6のように、固相Aが当初から結晶質であるサンプルでは、初期放電容量は従来例より大きいものの、容量維持率に大きく劣る結果となった。

10

【0135】

また、熱処理後の固相Aにおける結晶子サイズと電池特性との相関をみると、熱処理後の結晶子サイズの大きさが5nm～100nmの範囲において、容量維持率だけでなく、初期放電容量が特に大きく改善し、より高容量で充放電サイクル特性に優れた二次電池が実現できていることがわかる。

【0136】

また、固相Bが金属間化合物 Ti_6Sn_5 からなる場合でも、固相BがTiとSnとの固溶体からなる場合でも得られる傾向に差は見られなかった。

【0137】

なお、熱処理後における固相Aがアモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態であるか、その結晶子サイズが5nm～100nmの範囲にあるサンプルの一つであるサンプルA4について、熱処理後の負極材料を実際に電池に組み込んで電池特性の評価を行ったところ、初期放電容量が2240mAh、容量維持率が90%と、熱処理前とほぼ同じ容量および充放電サイクル特性であり、高容量で充放電サイクル特性に優れた二次電池となった。

20

【0138】

サンプルB1～B9およびサンプルC1～C9についても、サンプルA1～A9と全く同じ傾向を示す結果となった。表2に示すように、熱処理前に固相Aの結晶面に帰属するピークが得られなかったサンプルで、容量維持率が90%以上と従来例より改善していることがわかる。また、初期放電容量も従来例と比較して、十分に大きい値が得られている。一方、サンプルB1、B5、C1、C6のように、固相Aが当初から結晶質であるサンプルでは、初期放電容量は従来例より大きいものの、容量維持率に大きく劣る結果となった。なお、サンプルA4（固相AがSn）と同様に、例えば、サンプルB7（固相AがSi）、C4（固相AがZn）などについても、熱処理後の負極材料を実際に電池に組み込んで電池特性の評価を行ったところ、熱処理前とほぼ同じ容量および充放電サイクル特性を有する、高容量で充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができた。

30

【0139】

また、熱処理後の固相Aにおける結晶子サイズと電池特性との相関をみると、サンプルA1～A9の場合と同様に、結晶子サイズの大きさが5nm～100nmの範囲において、容量維持率だけでなく、初期放電容量が特に大きく改善し、より高容量で充放電サイクル特性に優れた二次電池が実現できていることがわかる。特に、固相AがSiからなる、サンプルB2～B3、B7～B8の初期放電容量は2300mAh以上と大きく向上している。

40

【0140】

このことから、固相Aがアモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態にあれば、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られることがわかる。なかでも、熱処理後に、固相Aの結晶子サイズが5nm～100nmの範囲にある場合に、高容量および充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られることがわかる。

【0141】

50

なお、サンプルB 2～B 4およびサンプルB 6～B 9における熱処理は、不活性ガス雰囲気下、500℃、1時間で行い、サンプルC 2～C 5およびサンプルC 7～C 9における熱処理は、不活性ガス雰囲気下、200℃、1時間で行った。熱処理温度の差は、固相Aの組成の違いによるものである。以降の実施例においても同様に、固相AがSnからなる場合150℃、固相AがSiからなる場合500℃、固相AがZnからなる場合200℃で熱処理を行うものとする。

【0142】

また、サンプルB 1～B 9について、固相Bが金属間化合物 CoSi_2 からなる場合でも、固相BがCoとSiとの固溶体からなる場合でも得られる傾向に差はみられなかった。サンプルC 1～C 9についても同様に、固相Bの組成による差はみられなかった。

【0143】

(実施例2)

本実施例で作製した負極材料を表3に示す。なお、負極材料の作製方法は、実施例1と同様とした。

【0144】

【表3】

サンプルNo.	固相A組成	固相A重量 比率(%)	固相B組成	固相B重量 比率(%)	合成時間 (Hr)
D1	Sn	40	Ti_6Sn_5	60	100
D2	Sn	40	Ti-Sn 固溶体	60	100
E1	Si	20	CoSi_2	80	30
E2	Si	20	Co-Si 固溶体	80	30
F1	Zn	20	VZn_{16}	80	30
F2	Zn	7	Cu-Zn 固溶体	93	10

【0145】

上記のように作製したサンプルD 1～D 2、サンプルE 1～E 2、サンプルF 1～F 2に対し、上記したWAXD測定による固相Aの評価と、電池特性の評価とを行った。なお、従来例として、負極材料に黒鉛を用いた電池を作製し（負極材料以外は、実施例のサンプルと全く同等）、同じく電池特性の評価を行った。比較のため、実施例1におけるサンプルA 3、A 4、A 7、A 8、B 2、B 3、B 7、B 8、C 3、C 4、C 7およびC 8の結果とともに、表4に結果を示す。

【0146】

【表4】

サンプルNo.	固相A組成	固相B組成	固相Aの結晶面に帰属するピークの有無 (熱処理前)	固相Aの結晶子サイズの大きさ (熱処理後) (nm)	固相Aの結晶面に帰属するピークの有無 (熱処理後)	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A3	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	100	有	2260	91
A4	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	5	有	2245	90
D1	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	—	無	2255	94
A7	Sn	Ti-Sn 固溶体	無	90	有	2225	91
A8	Sn	Ti-Sn 固溶体	無	10	有	2200	90
D2	Sn	Ti-Sn 固溶体	無	—	無	2225	93
B2	Si	CoSi ₂	無	100	有	2360	92
B3	Si	CoSi ₂	無	5	有	2345	90
E1	Si	CoSi ₂	無	—	無	2355	94
B7	Si	Co-Si 固溶体	無	90	有	2320	92
B8	Si	Co-Si 固溶体	無	10	有	2302	90
E2	Si	Co-Si 固溶体	無	—	無	2300	93
C3	Zn	VZn ₁₆	無	100	有	2166	91
C4	Zn	VZn ₁₆	無	5	有	2145	92
F1	Zn	VZn ₁₆	無	—	無	2149	94
C7	Zn	Cu-Zn 固溶体	無	90	有	2135	91
C8	Zn	Cu-Zn 固溶体	無	10	有	2100	91
F2	Zn	Cu-Zn 固溶体	無	—	無	2089	93
黒鉛	—	—	—	—	—	1800	89

10

20

30

40

50

【0147】

サンプルD1およびD2の結果について説明する。表4に示すように、サンプルD1およびD2作製後にWAXD測定を行ったところ、固相Aの結晶面に帰属するピークは得られなかった。

【0148】

そこで、サンプルD1およびD2の一部に対し、実施例1においてサンプルA2～A5、A7～A9に対して行った熱処理と同様の熱処理（不活性ガス雰囲気下、150℃、1時間）を行い、熱処理後のサンプルD1およびD2に対して、WAXD測定を行った。すると、熱処理にも関わらず、固相Aの結晶面に帰属するピークは得られなかった。熱処理後においても、固相Aは、アモルファス状態または低結晶状態、あるいは両者の入り交じった状態にあると考えられる。

【0149】

熱処理していないサンプルD1およびD2を実際に電池に組み込み、電池特性の評価を行ったところ、表4に示すように、容量維持率と初期放電容量の双方が、従来例と比べて大幅に改善する結果となった。また、実施例1におけるサンプルA3、A4、A7、A8の結果と比べても、特に容量維持率について、さらに向上していることがわかる。

【0150】

なお、固相Bの組成が、Ti₆Sn₅からなる金属間化合物であるか、Ti-Sn固溶体であるかは、電池特性に大きな影響を与えていないことがわかる。

【0151】

また、サンプルE1およびE2、サンプルF1およびF2についても、サンプルD1およびD2と全く同じ傾向を示す結果となった。表4に示すように、サンプルE1およびE2、サンプルF1およびF2においても、熱処理後に固相Aの結晶面に帰属するピークは測定されず、サンプルE1およびE2、サンプルF1およびF2を負極材料として組み込んだ電池では、高容量および優れた充放電サイクル特性を実現することができた。なお、特

に、固相 A が Si からなる、サンプル E 1 および E 2 において、初期放電容量 2300 mAh 以上の高容量が得られている。また、上記の結果と同様に、固相 B の組成は、電池特性に大きな影響を与えていないことがわかる。

【0152】

このことから、固相 A がアモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態にあり、熱処理後においても固相 A がアモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態にある負極材料を用いることにより、より高容量および充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られることがわかる。

【0153】

(実施例 3)

本実施例で作製した負極材料を表 5 に示す。なお、負極材料の作製方法は、実施例 1 と同様とした。

【0154】

【表 5】

サンプル No.	固相 A 組成	固相 A 重量比率 (%)	固相 B 組成	固相 B 重量比率 (%)	合成時間 (Hr)
G1	Sn	45	Ti ₆ Sn ₅	55	100
G2	Sn	40	Ti ₆ Sn ₅	60	50
G3	Sn	39	Ti ₆ Sn ₅	61	50
G4	Sn	6	Ti-Sn 固溶体	94	20
G5	Sn	5	Ti-Sn 固溶体	95	10
G6	Sn	2	Ti-Sn 固溶体	98	10
H1	Si	44	CoSi ₂	56	50
H2	Si	40	CoSi ₂	60	50
H3	Si	30	CoSi ₂	70	30
H4	Si	10	Co-Si 固溶体	90	30
H5	Si	5	Co-Si 固溶体	95	15
H6	Si	4	Co-Si 固溶体	96	10
I1	Zn	45	VZn ₁₆	55	20
I2	Zn	39	VZn ₁₆	61	20
I3	Zn	20	VZn ₁₆	80	10
I4	Zn	7	Cu-Zn 固溶体	93	10
I5	Zn	6	Cu-Zn 固溶体	94	10
I6	Zn	3	Cu-Zn 固溶体	97	10

【0155】

上記のように作製したサンプル G 1 ～ G 6、サンプル H 1 ～ H 6、サンプル I 1 ～ I 6 に対し、上記した WAXD 測定による固相 A の評価と、電池特性の評価とを行った。なお、従来例として、負極材料に黒鉛を用いた電池を作製し（負極材料以外は、実施例のサンプルと全く同等）、同じく電池特性の評価を行った。

なお、すべてのサンプルにおいて、サンプル作製後の WAXD 測定では固相 A の結晶面に帰属するピークが得られなかったため、固相 A の組成に応じて異なる温度（サンプル G 1 ～ G 6：150℃、サンプル H 1 ～ H 6：500℃、サンプル I 1 ～ I 6：200℃）における熱処理（不活性ガス雰囲気下、1 時間）を行い、熱処理後にさらに WAXD 測定を

行った。

【0156】

表6に結果を示す。

【0157】

【表6】

サンプル No.	固相A 組成	固相B組成	固相Aの結晶面 に帰属する ピークの有無 (熱処理前)	固相Aの 結晶子サイ ズの大きさ (nm) (熱処理後)	固相Aの結晶 面に帰属する ピークの有無 (熱処理後)	固相Aの 重量比率 (wt%)	固相Bの 重量比率 (wt%)	初期放電 容量 (mAh)	容量維持率 (%)
G1	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	20	有	45	55	2522	80
G2	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	20	有	40	60	2425	91
G3	Sn	Ti ₆ Sn ₅	無	—	無	39	61	2410	90
G4	Sn	Ti-Sn固溶体	無	21	有	6	94	2020	92
G5	Sn	Ti-Sn固溶体	無	—	無	5	95	2010	91
G6	Sn	Ti-Sn固溶体	無	—	無	2	98	1750	95
H1	Si	CoSi ₂	無	15	有	44	56	2550	81
H2	Si	CoSi ₂	無	15	有	40	60	2450	90
H3	Si	CoSi ₂	無	16	無	30	70	2355	91
H4	Si	Co-Si固溶体	無	14	有	10	90	2090	92
H5	Si	Co-Si固溶体	無	—	無	5	95	2005	92
H6	Si	Co-Si固溶体	無	—	無	4	96	1805	96
I1	Zn	VZn ₁₆	無	30	有	45	55	2530	80
I2	Zn	VZn ₁₆	無	30	有	39	61	2390	90
I3	Zn	VZn ₁₆	無	50	無	20	80	2220	90
I4	Zn	Cu-Zn固溶体	無	40	有	7	93	2040	91
I5	Zn	Cu-Zn固溶体	無	—	無	6	94	2006	92
I6	Zn	Cu-Zn固溶体	無	—	無	3	97	1710	94
黒鉛	—	—	—	—	—	—	—	1800	89

【 0 1 5 8 】

表 6 に示すように、サンプル G 1 ~ G 6、サンプル H 1 ~ H 6、サンプル I 1 ~ I 6 のすべての場合において、熱処理後に固相 A の結晶面に帰属するピークが得られたかどうか

10

20

30

40

50

がかわらず、固相 A の重量比率が 5 w t % ~ 4 0 w t % の範囲（固相 B の重量比率が、6 0 w t % ~ 9 5 w t % の範囲）において、従来例に比べて、初期放電容量および容量維持率がより改善されていることがわかる。固相 A の重量比率が、5 w t % 未満の場合では、初期放電容量は従来例と同レベルであるものの容量維持率は大きく改善された。また、固相 A の重量比率が 4 0 w t % を超える場合、容量維持率は低下したが、初期放電容量は大幅に改善された。

【 0 1 5 9 】

よって、固相 A の重量比率が 5 w t % ~ 4 0 w t % の範囲（固相 B の重量比率が、6 0 w t % ~ 9 5 w t % の範囲）において、より高容量かつ充放電サイクル特性により優れる非水電解質二次電池が得られることがわかる。

10

【 0 1 6 0 】

（実施例 4）

本実施例で作製した負極材料を表 7 に示す。なお、負極材料の作製方法は、実施例 1 と同様とした。

【 0 1 6 1 】

【表 7】

サンプル No.	固相A組成	固相A重量 比率(%)	固相B組成	固相B重量 比率(%)	合成時間 (Hr)
J1	Si	20	CoSi ₂	80	20
J2	Si	20	WSi ₂	80	20
J3	Si	20	CuSi ₂	80	30
J4	Si	20	Ti-Si 固溶体	80	10
J5	Si	20	Ti-Si 固溶体	80	12
J6	Si	20	Ti-Si 固溶体	80	15
J7	Si	20	TiSi ₂	80	20
J8	Si	20	TiSi ₂	80	22
J9	Si	20	TiSi ₂	80	25
J10	Si	20	TiSi ₂ とTi-Siアモルファス	80	30
J11	Si	20	TiSi ₂ とTi-Siアモルファス	80	32
J12	Si	20	TiSi ₂ とTi-Siアモルファス	80	35

20

30

【 0 1 6 2 】

上記のように作製したサンプル J 1 ~ J 1 2 に対し、上記した W A X D 測定による固相 A の評価と、電池特性の評価とを行った。なお、従来例として、負極材料に黒鉛を用いた電池を作製し（負極材料以外は、実施例のサンプルと全く同等）、同じく電池特性の評価を行った。なお、すべてのサンプルにおいて、サンプル作製後の W A X D 測定では、固相 A の結晶面に帰属するピークが得られなかったため、熱処理（不活性ガス雰囲気下、1 時間、5 0 0 ℃）を行い、熱処理後さらに W A X D 測定を行った。

40

【 0 1 6 3 】

表 8 に結果を示す。

【 0 1 6 4 】

【表 8】

サンプル No.	固相A 組成	固相B組成	固相Aの結晶 面に帰属する ピークの有無 (熱処理前)	固相Aの 結晶子サイ ズの大きさ (熱処理後) (nm)	固相Aの結晶 面に帰属する ピークの有無 (熱処理後)	固相Aの 重量比率 (wt%)	固相Bの 重量比率 (wt%)	初期放電 容量 (mAh)	容量維持率 (%)
J1	Si	CoSi ₂	無	18	有	20	80	2300	90
J2	Si	WSi ₂	無	20	有	20	80	2295	90
J3	Si	CuSi ₂	無	—	無	20	80	2280	91
J4	Si	Ti-Si 固溶体	無	14	有	20	80	2400	91
J5	Si	Ti-Si 固溶体	無	—	無	20	80	2405	90
J6	Si	Ti-Si 固溶体	無	—	無	20	80	2419	91
J7	Si	TiSi ₂	無	13	有	20	80	2505	93
J8	Si	TiSi ₂	無	10	有	20	80	2550	94
J9	Si	TiSi ₂	無	—	無	20	80	2570	93
J10	Si	TiSi ₂ とTi-Si7モル77ス	無	13	有	20	80	2515	95
J11	Si	TiSi ₂ とTi-Si7モル77ス	無	—	無	20	80	2560	96
J12	Si	TiSi ₂ とTi-Si7モル77ス	無	—	無	20	80	2575	95
黒鉛	—	—	—	—	—	—	—	1800	89

10

20

30

40

50

【 0 1 6 5 】

表 8 に示すように、すべてのサンプルにおいて、熱処理後に固相 A の結晶面に帰属するピークは、

ークが得られなかったか、あるいは、得られた場合でも固相 A の結晶子サイズが $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある結果となり、高容量および充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られていることがわかる。

【0166】

なかでも、固相 A が Si からなり、固相 B に Ti および Si を含むサンプル J4～J12 において、初期放電容量がより増加していることがわかる。

【0167】

特に、固相 B が TiSi_2 を含むサンプル J7～J12 において、初期放電容量および容量維持率の増加が著しく、さらになかでも、固相 B が TiSi_2 と Ti-Si アモルファスを含むサンプル J10～J12 において、最も優れた電池特性を示す結果となった。

10

【0168】

また、負極材料における固相 B の重量比率については、実施例で示した重量比率に特に限定されるものではない。

【0169】

(実施例 5)

本実施例では、実施例 1 と同様にメカニカルアロイング法を用い、その合成条件を制御することによって、固相 A と固相 B が互いに異なる空間群で示される結晶構造を有する負極材料を作製した。

【0170】

表 9 に、本実施例で作製した負極材料を示す。

20

【0171】

【表 9】

サンプル No.	固相A 組成	固相A重量 比率(%)	固相B 組成	固相B重量 比率(%)	合成時間 (Hr)
K1	Sn	20	FeSn_2	80	20
K2	Si	15	CoSi_2	85	20
K3	Si	20	FeSi_2	80	20
K4	Si	20	WSi_2	80	20
K5	Si	20	Ca_2Si	80	20
K6	Si	20	Mg_2Si	80	20
K7	Si	20	$\text{MnSi}_{1.7}$	80	20
K8	Si	20	Ru_2Si_3	80	20
K9	Si	20	CrSi_2	80	20
K10	Si	20	ReSi_2	80	20
K11	Si	20	TiSi_2	80	20

30

40

【0172】

なお、本実施例では合成時間はすべて 20 時間となっているが、合成時間を制御することで、固相 A および固相 B の結晶構造を変化させることができる。

【0173】

上記のように作製したサンプル K1～K11 に対し、上記した WAXD 測定による固相 A および固相 B の結晶構造の評価と、電池特性の評価とを行った。なお、従来例として、負極材料に黒鉛を用いた電池を作製し（負極材料以外は、実施例のサンプルと全く同等）、同じく電池特性の評価を行った。表 10 に結果を示す。

【0174】

50

【表 10】

サンプル No.	固相A 組成	固相Aの結晶構造 (ブラベ格子表記)	固相B 組成	固相Bの結晶構造 (ブラベ格子表記)	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
K1	Sn	C	FeSn ₂	P	2200	88
K2	Si	I	CoSi ₂	F	2360	92
K3	Si	I	FeSi ₂	C	2430	95
K4	Si	I	WSi ₂	P	2295	90
K5	Si	I	Ca ₂ Si	P、F	2450	93
K6	Si	I	Mg ₂ Si	F	2480	93
K7	Si	I	MnSi _{1.7}	I	2110	84
K8	Si	I	Ru ₂ Si ₃	P	2300	89
K9	Si	I	CeSi ₂	P、C	2350	90
K10	Si	I	ReSi ₂	I	2100	85
K11	Si	I	TiSi ₂	F、C	2550	96
黒鉛	—	—	—	—	1800	89

【0175】

表10に示すように、固相Aと固相Bとが、互いに異なる空間群で示される結晶構造を有する場合に、初期放電容量および容量維持率が従来例よりも改善していることがわかる。

【0176】

なかでも固相Bの結晶構造が、空間群Cおよび空間群Fから選ばれる少なくとも1種で示される結晶構造を含む場合に、初期放電容量が向上していることがわかる。

【0177】

次に、固相BがTiSi₂からなるサンプルK11について、メカニカルアロイング法による合成時間を変えたサンプルを複数作製した。

10

20

30

40

50

【0178】

TiSi₂ は、合成条件の違いにより、ヘルマン–モーガン記号によって表記される空間群Cmcmまたは空間群Fdddで示される異なる結晶構造をとる(”Brillouin Scattering of TiSi₂ : elastic constants and related thermodynamic parameters”

R. Pastorelli, C. Bottani, L. Miglio, M. Iannuzzi, A. Sabbadini, Microelectronic Engineering, 55 (2001) 129–135などに記載)。一般に、合成時間によりその存在比率は変化し、合成時間が長いほど、空間群Cmcmで示される結晶構造の比率が増加する。

10

【0179】

表11に、合成時間の違いによる、サンプルK11における固相B(TiSi₂)の結晶構造の変化を示す。なお、結晶構造の変化の測定は、上記WAXD測定により行った。WAXD測定によれば、回折角2θが41°付近に、空間群Cmcmで示される結晶構造を有するTiSi₂に由来したピークが観測される。

また、回折角2θが39°付近には、空間群Fdddで示される結晶構造を有するTiSi₂に由来したピークが観測される。

【0180】

【表11】

20

合成時間 (Hr)	X線回折強度(counts) Cmcm (2θ=41°)	X線回折強度(counts) Fddd (2θ=39°)
20	1700	2120
40	2300	1850
60	2720	検出下限以下
80	3450	検出下限以下
100	3995	検出下限以下
120	4385	検出下限以下
140	5205	検出下限以下
160	6000	検出下限以下

30

【0181】

表11に示すように、合成時間が長くなるにつれ、空間群Cmcmで示される結晶構造の割合が増加していることがわかる。合成時間160時間では、すべて空間群Cmcmで示される結晶構造となる。

40

【0182】

表11に示す負極材料のうち、固相Bに、空間群Fdddで示される結晶構造と空間群Cmcmで示される結晶構造とが共存しているサンプル(合成時間40時間)と、固相Bが空間群Cmcmで示される結晶構造のみからなるサンプル(合成時間160時間)とを用いて、非水電解質二次電池を作製し、電池特性の評価を行った。また、電池特性の評価後、負極材料のみを取り出して再びWAXD測定を行い、固相Bの結晶構造の変化を調べた。

【0183】

その結果を表12に示す。

50

【 0 1 8 4 】

【 表 1 2 】

合成時間 (Hr)	X線回折強度(counts) Cmcm ($2\theta = 41^\circ$) 充放電サイクル試験後	X線回折強度(counts) Fddd ($2\theta = 39^\circ$) 充放電サイクル試験後	容量維持率(%)
40	1900	2590	99.3
160	5465	検出下限以下	99.7

10

【 0 1 8 5 】

表 1 2 に示すように、合成時間 4 0 時間のサンプルより、合成時間 1 6 0 時間のサンプルの方が、容量維持率が向上していることがわかる。即ち、固相 B 中の $TiSi_2$ が、空間群 Cmcm で示される結晶構造からなることがより好ましいといえる。

【 0 1 8 6 】

また、合成時間 4 0 時間のサンプルでは、充放電サイクル試験前に比べて、空間群 Fddd で示される結晶構造の割合が増加していることがわかる。一方、合成時間 1 6 0 時間のサンプルでは、変化がみられない。このことから、空間群 Cmcm で示される結晶構造が充放電サイクルによる劣化の抑制に効果的であることと、劣化の要因の一つとして、固相 B の $TiSi_2$ が空間群 Fddd で示される結晶構造へ変化することなどが考えられる。

20

【 0 1 8 7 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、充放電サイクルによる劣化の少ない非水電解質二次電池用負極材料と、上記非水電解質二次電池用負極材料を用いることで、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池とを得ることができる。

また、上記非水電解質二次電池用負極材料の製造方法を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 負極材料に対して広角 X 線回折測定を行った場合の測定例を示す図である。

【 図 2 】 負極材料に対して広角 X 線回折測定を行った場合の測定例を示す図である。

【 図 3 】 本発明における非水電解質二次電池の構造例を示す断面図である。

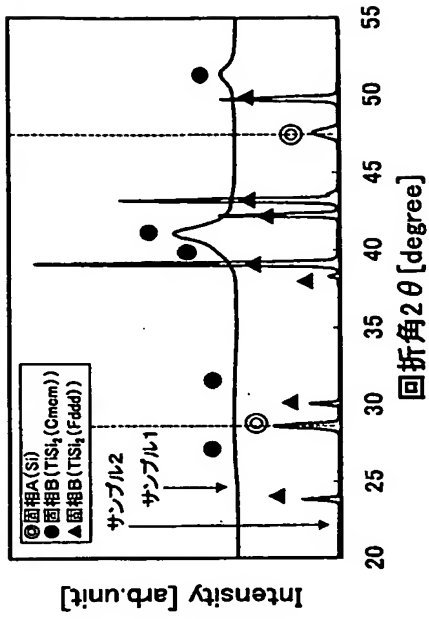
30

【 符号の説明 】

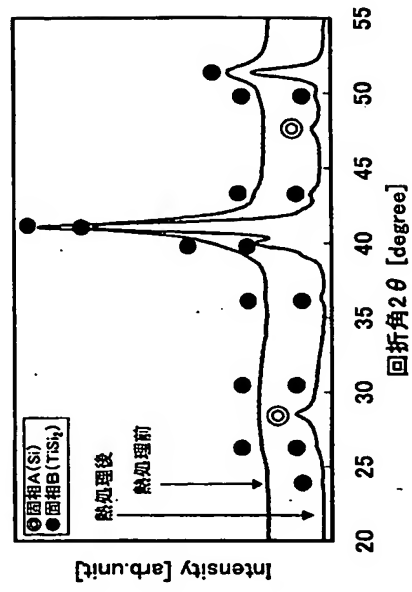
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 下部絶縁板
- 5 ケース
- 6 上部絶縁板
- 7 ガスケット
- 8 封口板
- 9 正極リード
- 10 負極リード

40

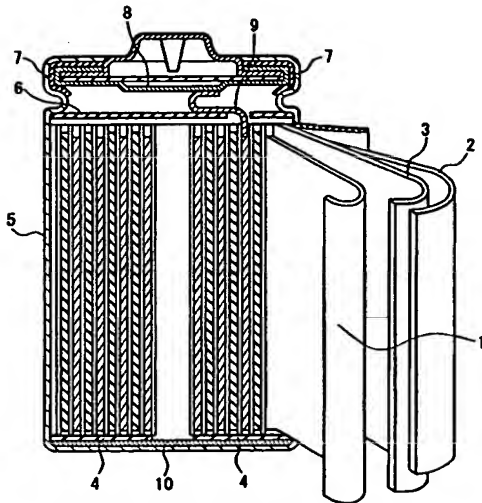
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 大山 秀明

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 美藤 靖彦

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07
AM11 AM16 HJ01 HJ04 HJ14
5H050 AA07 BA17 CA07 CB01 CB11 DA03 GA02 HA01 HA04